

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 853 230

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

03 04023

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/13, A 61 K 7/021

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.04.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.10.04 Bulletin 04/41.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : GOURLAOUEN LUC et PLOS GRE-
GORY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE COLORATION POUR MATIERES KERATINIQUES HUMAINES COMPRENANT UN
COLORANT AUTO-OXYDABLE, PROCEDE ET UTILISATION.

⑤⑦ L'invention concerne une composition comprenant au
moins un colorant fluorescent particulier et au moins un co-
lorant auto-oxydable, procédés mettant en oeuvre cette
composition.

Elle a de même pour objet l'utilisation d'une composition
comprenant au moins un colorant fluorescent et au moins
un colorant auto-oxydable pour colorer avec un effet éclair-
cissant les matières kératiniques humaines et plus particu-
lièrement les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement
et la peau foncée.

FR 2 853 230 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION POUR MATIERES KERATINIQUES HUMAINES
COMPRENANT UN COLORANT FLUORESCENT ET UN COLORANT AUTO-
OXYDABLE, PROCEDE ET UTILISATION**

5

L'invention concerne une composition comprenant au moins un colorant fluorescent particulier et au moins un colorant auto-oxydable. L'invention a également pour objet les procédés et dispositif mettant en œuvre ces compositions. Enfin, elle concerne l'utilisation de compositions comprenant au moins un colorant fluorescent et au moins un
10 colorant auto-oxydable pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines et plus particulièrement les fibres kératiniques comme les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement, ainsi que la peau foncée.

15

Il est fréquent que les personnes ayant une peau foncée désirent s'éclaircir la peau et utilisent dans ce but des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des agents de blanchiment.

Les substances les plus utilisées comme agent de blanchiment sont l'hydroquinone et ses dérivés, l'acide kojique et ses dérivés, l'acide azélaïque, l'arbutine et ses dérivés, seuls ou en association avec d'autres actifs.

20

Toutefois ces agents ne sont pas dépourvus d'inconvénients. En particulier, il est nécessaire de les utiliser de façon prolongée et en des quantités élevées, pour obtenir un effet de blanchiment de la peau. On n'observe pas un effet immédiat à l'application de compositions les comprenant.

25

En outre, l'hydroquinone et ses dérivés sont utilisés en quantité efficace pour voir apparaître un effet blanchissant. En particulier, l'hydroquinone est connue pour sa cytotoxicité vis-à-vis du mélanocyte.

Par ailleurs, l'acide kojique et ses dérivés présentent l'inconvénient d'être coûteux et de ne pouvoir, pour cette raison, être utilisés en quantité importante dans des produits à large diffusion commerciale.

30

Il subsiste donc le besoin de compositions cosmétiques permettant d'obtenir un teint plus clair, uniforme, homogène, d'aspect naturel, ces compositions présentant une transparence satisfaisante après application sur la peau.

35

Dans le domaine capillaire, il existe principalement deux grands types de coloration capillaire.

Le premier est la coloration semi-permanente ou coloration directe qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification plus ou moins marquée résistant à plusieurs shampoings. Ces colorants sont appelés

40

colorants directs et peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes. Les colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé

extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des composés incolores ou faiblement colorés qui une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Il est souvent nécessaire d'associer aux bases d'oxydation et coupleurs, un ou plusieurs colorants directs afin de neutraliser ou de rabattre les nuances trop en reflets rouges, orangés ou dorés, ou au contraire d'accentuer ces reflets rouges, orangés ou dorés.

Parmi les colorants directs disponibles, les colorants directs nitrés benzéniques ne sont pas suffisamment puissants, les indoamines, les colorants quinoniques ainsi que les colorants naturels présentent une faible affinité pour les fibres kératiniques et de ce fait conduisent à des colorations qui ne sont pas assez résistantes vis à vis des différents traitements que peuvent subir les fibres, et en particulier vis à vis des shampooings.

En outre, il existe un besoin d'obtenir un effet d'éclaircissement dans des nuances naturelles, des fibres kératiniques humaines. Cet éclaircissement est obtenu classiquement par un procédé de décoloration des mélanines du cheveu par un système oxydant, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels. Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques et d'altérer leurs propriétés cosmétiques.

La présente invention a pour objet de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus et notamment de proposer une composition qui présente une bonne affinité tinctoriale pour les matières kératiniques et notamment les fibres kératiniques, de bonne propriété de ténacités vis à vis des agents extérieurs, et en particulier vis-à-vis des shampooings, et qui permettent également d'obtenir un éclaircissement dans des nuances naturelles sans altération de la matière traitée, plus particulièrement la fibre kératinique.

Il a donc été trouvé de façon inattendue et surprenante que l'utilisation de colorants fluorescents, en particulier ceux dans la gamme des orangés, en présence de colorants auto-oxydables, permettait d'atteindre ces objectifs avec une large palette d'effets, avec en particulier des nuances très naturelles.

La présente invention a donc pour premier objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un colorant auto-oxydable ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényle]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui

du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.

5 Un second objet de l'invention concerne un procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, dans lequel on met en œuvre les étapes suivantes :

- a) on applique sur lesdites fibres une composition selon l'invention, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement les fibres,
- 10 c) éventuellement on lave au shampoing et on rince les fibres,
- d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

15 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition comprenant au moins un colorant fluorescent soluble dans le milieu, et au moins un colorant auto-oxydable, pour colorer avec un effet éclaircissant les matières kératiniques humaines.

20 Un dispositif à plusieurs compartiments pour la coloration et l'éclaircissement des fibres kératiniques, comprenant au moins un compartiment renfermant la composition selon l'invention, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant, constitue un dernier objet de l'invention.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

25 Comme cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un colorant fluorescent.

30 Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention un colorant qui est une molécule qui colore par elle-même, et donc absorbe la lumière du spectre visible (longueurs d'onde allant de 360 à 760 nanomètres) et éventuellement de l'ultraviolet, mais qui contrairement à un colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

35 Un colorant fluorescent selon l'invention est à différencier d'un agent éclaircissant optique. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement azurants optiques, ou "brighteners", ou "fluorescent brighteners", ou "fluorescent brightening agents", ou "fluorescent whitening agents", ou "whiteners", ou encore "fluorescent whiteners" en terminologie anglo-saxonne, sont des composés transparents incolores, qui ne colorent pas, car il n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les Ultra Violets
40 (longueurs d'onde allant de 200 à 400 nanomètres), et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du

spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueurs d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

- 5 Enfin, le colorant fluorescent mis en œuvre dans la composition est soluble dans le milieu de la composition. Précisons que le colorant fluorescent est différent en cela d'un pigment fluorescent qui lui, n'est pas soluble dans le milieu de la composition.

- 10 Plus particulièrement, le colorant fluorescent utilisé dans le cadre de la présente invention, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à la température comprise entre 15 et 25°C.

- 15 Par ailleurs, selon une caractéristique de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, un 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.

- 20 Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier de l'invention, la composition ne comprend pas, à titre de colorant fluorescent, de composé choisi parmi les colorants fluorescents hétérocycliques monocationiques azoïques, azométhiniques ou méthiniques.

- 25 Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention sont des colorants dans la gamme des orangés.

- 30 Avantageusement, les colorants fluorescents de l'invention conduisent à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

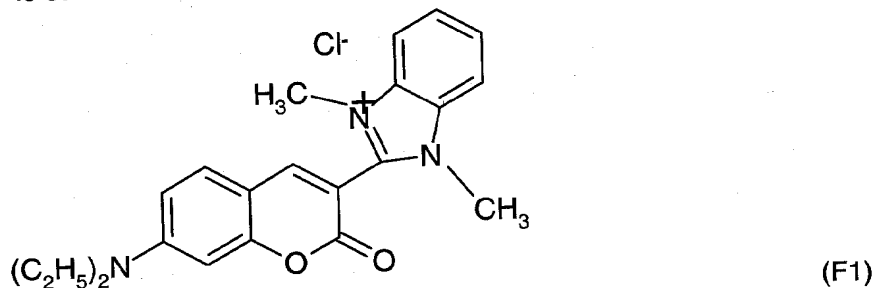
- 35 Certains des colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus en eux-mêmes.

- 40 A titre d'exemples de colorants fluorescents susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les

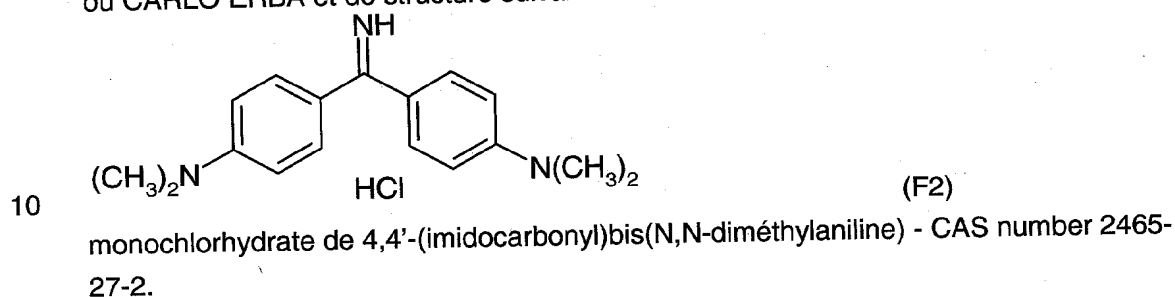
oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, on peut citer parmi eux :

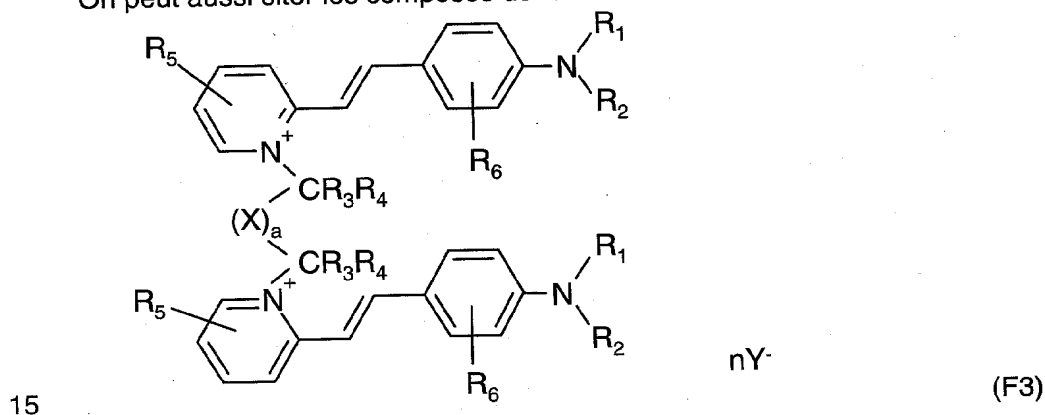
- 5 - le Jaune Brilliant B6GL commercialisé par la société SANDOZ et de structure suivante :



-le Basic Yellow 2, ou Auramine O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH ou CARLO ERBA et de structure suivante :



On peut aussi citer les composés de formule suivante :



dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 20

- 5 • un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
 - 10 • R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
 - 15 • R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;
- R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un
- 20 radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;
- R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au
- 25 moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- X représente :
- 30 • un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
 - un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
 - 35 • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au
 - 40 moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement

substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome;

- un radical dicarbone ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

5 a étant égal à 0 ou 1 ;

Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

10 Rappelons que les termes hétéroatomes, représentent un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les groupements porteurs de tels atomes, on peut citer entre autres les groupements hydroxyle, alcoxy, carbonyle, amino, ammonium, amido (-N-CO-), carboxyle (-O-CO- ou -CO-O-).

15 En ce qui concerne les groupements alcényles, ces derniers comprennent une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturée (-C=C-), et de préférence une seule double liaison carbone-carbone.

Dans cette formule générale, les radicaux R1 et R2, identiques ou non, représentent plus particulièrement :

- 20
- un atome d'hydrogène ;
 - un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle, amino, ammonium, d'un atome de chlore ou de fluor ;
- 25
- un radical benzyle, phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle ou alcoxy comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone ;
 - avec l'atome d'azote, un radical hétérocyclique du type pyrrolo, pyrrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolium, pyrazolino, pipérazino, morpholino, morpholo,
- 30
- pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu et/ou substitué par un atome d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupement portant un atome d'azote et/ou d'oxygène.

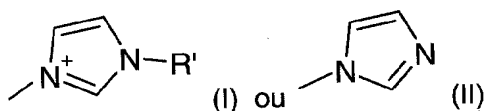
35 En ce qui concerne les radicaux amino ou ammonium précités, les radicaux portés par l'atome d'azote peuvent ou non être identiques et représenter plus particulièrement un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₄, un radical arylalkyle dans lequel, plus spécialement, le radical aryle comprend 6 atomes de carbone et le radical alkyle 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les radicaux R₁ et R₂, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ ; un radical alkyle en C₂-C₆ substitué par un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₂-C₆ portant un groupement amino ou ammonium ; un radical chloroalkyle en C₂-C₆ ; un radical alkyle C₂-C₆ interrompu par un atome d'oxygène ou groupement en portant un (par exemple ester) ; un radical aromatique comme les phényle, benzyle, 4-méthylphényle ; un radical hétérocyclique tel que les radicaux pyrrolo, pyrrolidino, imidazo, imidazolino, imidazolium, pipérazino, morpholo, morphollino, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁-C₆ ou aromatique.

De préférence, les radicaux R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle, n-propyle ; le 2-hydroxyéthyle ; un radical alkyltriméthylammonium ou alkyltriéthylammonium, le radical alkyle étant linéaire en C₂-C₆ ; un radical (di)alkylméthylamino ou (di)alkyléthylamino, le radical alkyle étant linéaire en C₂-C₆ ; -CH₂CH₂Cl ; -(CH₂)_n-OCH₃ ou -(CH₂)_n-OCH₂CH₃ avec n nombre entier variant de 2 à 6 ; -CH₂CH₂-OCOCH₃ ; -CH₂CH₂COOCH₃.

Les radicaux R₁ et R₂, identiques ou différents, peuvent aussi représenter un radical hétérocyclique du type pyrrolidino, 3-amino pyrrolidino, 3-(diméthyl)amino pyrrolidino, 3-(triméthyl)amino pyrrolidino, 2,5-diméthylpyrrolo, le 1H-imidazole, 4-méthyl pipérazino, 4-benzyl pipérazino, morpholo, 3,5-(ter-butyl)-1H-pyrazolo, 1H-pyrazolo, 1H-1,2,4-triazolo.

Les radicaux R₁ et R₂, identiques ou différents, peuvent aussi représenter être reliés de manière à former un hétérocycle de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂OCH₃.

Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, R₅, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou de chlore, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est précisé que le substituant R₅, s'il est différent de l'hydrogène, se trouve avantageusement en position(s) 3 et/ou 5 par rapport au carbone du cycle portant l'azote substitué par les radicaux R₁ et R₂, et de préférence en position 3 par rapport à ce carbone.

Avantageusement, les radicaux R₅, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ; -O-R'₅ avec R'₅ représentant un radical alkyle linéaire en C₁-C₄ ; -R'₅-O-CH₃ avec R'₅ représentant un radical alkyle linéaire en C₂-C₃ ; -R'₅ - N (R''₅)₂ dans laquelle R'₅ représente un radical alkyle linéaire en C₂-C₃, R''₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

De préférence R₅, identiques ou non, représentent l'hydrogène, un méthyle, un méthoxy, et de préférence, R₅ représente un atome d'hydrogène.

10 Selon un mode de réalisation particulier, les radicaux R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ; -X avec X représentant un atome de chlore, de brome ou de fluor ; -R'₆-O-R''₆ avec R'₆ représentant un radical alkyle linéaire en C₂-C₃ et R''₆ représente le radical méthyle ; -R'₆-N(R''₆)₂ avec R'₆ représentant un radical alkyle linéaire en C₂-C₃, R''₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, -N(R'₆)₂ dans laquelle R'₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C₂-C₃ ; -NHCOR'₆ avec R'₆ représentant un radical alkyle en C₁-C₂, un radical chloroalkyle en C₁-C₂, un radical -R''₆-NH₂ ou -R''₆-NH(CH₃) ou -R''₆-N(CH₃)₂ ou -R''₆-N⁺(CH₃)₃ ou -R''₆-N⁺(CH₂CH₃)₃ avec R''₆ représentant un radical alkyle en C₁-C₂.

Il est précisé que le substituant R₆, s'il est différent de l'hydrogène, se trouve de préférence en position 2 et/ou 4 par rapport à l'atome d'azote du cycle pyridinium, et de préférence en position 4 par rapport à cet atome d'azote.

25 Plus particulièrement ces radicaux R₆, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et de préférence, R₆ représente un atome d'hydrogène.

30 En ce qui concerne les radicaux R₃, R₄, ces derniers, identiques ou non, représentent avantageusement un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, plus spécialement un radical méthyle. De manière préférée, R₃ et R₄ représentent chacun un atome d'hydrogène.

Comme indiqué plus haut, X représente :

- 35 • un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome, par au moins un groupement porteur d'au moins un hétéroatome et/ou par au moins un atome d'halogène ;
- 40 • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à

- 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ;
par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome ;
 - un radical dicarbonyle.

En outre, il est indiqué que le groupement X peut porter une ou plusieurs charges cationiques.

Ainsi, X peut représenter un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, et peut être substitué et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et/ou par un ou plusieurs groupements porteurs d'au moins un hétéroatome, et/ou par un atome de fluor. Parmi les groupements de ce type, on peut citer tout particulièrement les groupements hydroxyle, alcoxy (avec notamment un radical R de type alkyle en C₁-C₄), amino, ammonium, amido, carbonyle, carboxyle (-COO-, -O-CO-) avec notamment un radical de type alkyloxy.

Notons que l'atome d'azote, s'il est présent, peut se trouver sous une forme quaternisée ou non. Dans ce cas, le ou les deux autres radicaux portés par l'atome d'azote quaternisé ou non, sont identiques ou non et peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, de préférence le méthyle.

Selon une autre variante, le groupement X représente un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, du type imidazolo, pyrazolo, triazino, pyridino, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence un radical hydroxyle), ou par un atome d'halogène. A noter que le groupement amino est de préférence lié à l'hétérocycle.

Conformément à une autre possibilité, le groupement X représente un radical aromatique (comprenant de préférence 6 atomes de carbone) ou diaromatique condensé ou non (comprenant notamment de 10 à 12 atomes de carbone), séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4

atomes de carbone, éventuellement interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote, et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (comme un radical carbonyle, carboxyle, amido, amino, ammonium).

Il est à noter que le radical aromatique, de préférence un radical phényle, est relié aux groupements CR_3R_4 par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,2 ; 1,3 ou 1,4, de préférence en positions 1,3 et 1,4. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,4, porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1,4 par rapport à l'un des groupements CR_3R_4 . Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,3, porte un substituant, ce dernier est situé de préférence en position 1 ou 3 par rapport à l'un des groupements CR_3R_4 .

Au cas où le radical est diaromatique, il est de préférence non condensé et comprend deux radicaux phényles séparés ou non par une liaison simple (soit un carbone de chacun des deux cycles) ou par un radical alkyle, de préférence de type CH_2 ou $C(CH_3)_2$. De manière préférée, les radicaux aromatiques ne portent pas de substituant. Il est à noter que ledit radical diaromatique est relié aux groupements CR_3R_4 par l'intermédiaire de liaisons en positions 4,4'.

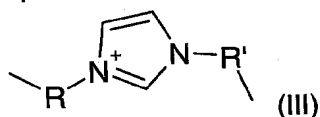
A titre d'exemples de groupements X convenables, on peut citer notamment les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 13 atomes de carbone tels que méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, n-butylène, pentylène, hexylène ; le 2-hydroxypropylène, le 2-hydroxy n-butylène ; les radicaux alkylènes en C_1 - C_{13} , substitués ou interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, et/ou groupements portant au moins un hétéroatome (hydroxyle, amino, ammonium, carbonyle, carboxyle, par exemple) tels que $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, le 1,6-didéoxy-d-mannitol, $-CH_2N^+(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_2-(CH_2)_6N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2-$, $CO-CO-$, le 3,3-diméthylpentylène, le 2-acétoxyéthylène, le butylène 1,2,3,4 tétraol ; $-CH=CH-$; les radicaux aromatiques ou diaromatiques substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, par un ou plusieurs groupements portant au moins un hétéroatome et/ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, tels que le 1,4-phénylène, le 1,3-phénylène, le 1,2-phénylène, le 2,6-fluorobenzène, le 4,4'-biphénylène, le 1,3-(5-méthyl benzène), le 1,2-bis(2-méthoxy)benzène, le bis(4-phényl)méthane, le 3,4 benzoate de méthyle, le 1,4-bis(amido méthyl)phényle ; les radicaux de type hétérocycliques dérivant de pyridine, comme le 2,6-bispyridine, d'imidazole, d'imidazolium, de triazine.

X représente, selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{13} ; $-CH_2CH(OH)CH_2-$; $-CH_2CH(Cl)CH_2-$; $-CH_2CH_2-OCOCH_2-$; $-CH_2CH_2COOCH_2-$; $-R-O-R'$ avec R représentant un radical alkyle linéaire en C_2 - C_6 et R' représente un radical alkyle linéaire en C_1 - C_2 ; $-R-N(R')-R'$ avec R représentant un radical alkyle en C_2 - C_9 , R' représentant un atome d'hydrogène, un

radical alkyle en C₁-C₂ et R''' représentant un radical alkyle en C₁-C₆ ; -R-N⁺(R')₂-R''- avec R représentant un radical alkyle linéaire en C₂-C₉, R', de préférence identiques, représentent un radical alkyle en C₁-C₂, R'' représente un radical alkyle linéaire en C₁-C₆ ; -CO-CO-.

5

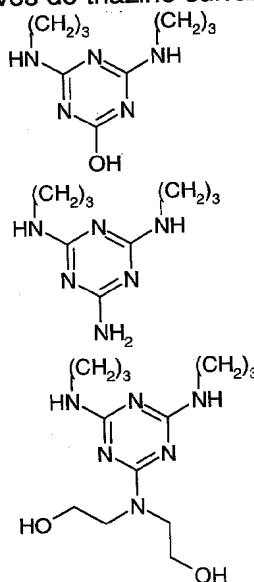
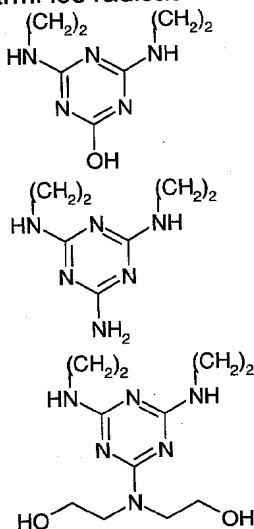
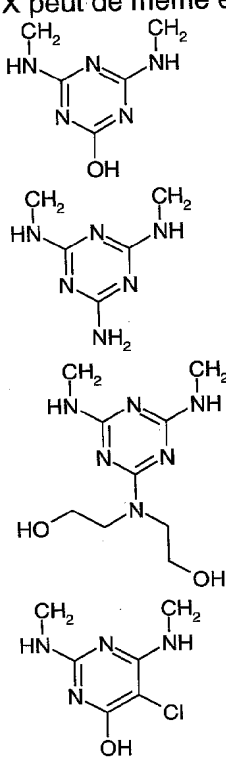
X peut de plus représenter les radicaux divalents de formule suivante :



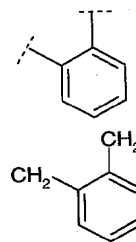
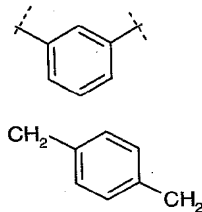
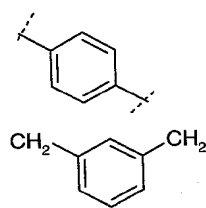
dans laquelle R et R', identiques ou non, représentent un radical alkyle linéaire en C₁-C₆ ;

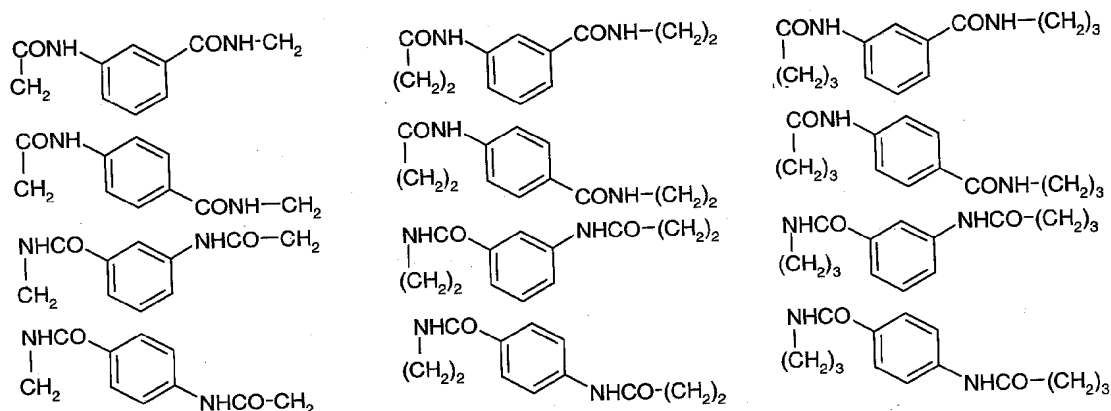
10

X peut de même être choisi parmi les radicaux divalents dérivés de triazine suivants :



Selon une autre possibilité, X peut représenter les radicaux divalents aromatiques suivants :





Dans la formule générale de ces composés fluorescents, Y⁻ représente un anion organique ou minéral. S'il y a plusieurs anions Y⁻, ces derniers peuvent ou non être identiques.

5

Parmi les anions d'origine minérale, on peut citer sans intention de s'y limiter les anions provenant d'atomes d'halogène, tels que les chlorures de préférence, les iodures, les sulfates ou bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les carbonate, les bicarbonates.

10

Parmi les anions d'origine organique, on peut citer les anions provenant des sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou atomes d'halogène. A titre d'exemples non limitatifs, conviennent les acétates, hydroxyactétates, aminoacétates, (tri)chloroacétates, benzoxyactétates, propionates et dérivés portant un atome de chlore, fumarates, oxalates, acrylates, malonates, succinates, lactates, tartrates, glycolates citrates, les benzoates et dérivés portant un radical méthyle ou amino, les alkylsulfates, les tosylates, les benzènesulfonates, toluènesulfonates, etc.

15

De préférence, le ou les anions Y, identiques ou non, sont choisis parmi le chlore, le sulfate, le méthosulfate, l'éthosulfate.

20

Enfin, le nombre n, entier, est au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

De préférence les composés fluorescents qui viennent d'être détaillés sont des composés symétriques.

25

Ces composés peuvent être synthétisés en mettant en faisant réagir dans une première étape de α -picoline avec un réactif comprenant deux groupes partant qui peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène, de préférence le brome, éventuellement le chlore, ou les groupements de type tolylsulfonyle ou méthylesulfonyle.

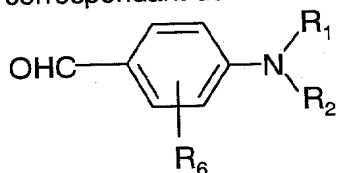
30

Cette première étape peut avoir lieu en présence d'un solvant, bien qu'il ne soit pas obligatoire, comme par exemple le diméthylformamide.

Le nombre de moles d' α -picoline est en général voisin de 2 pour une mole de réactif comprenant les groupes partant.

- 5 En outre, la réaction est habituellement mise en œuvre au reflux du réactif et/ou du solvant s'il est présent.

Le produit issu de cette première étape est ensuite contacté avec un aldéhyde correspondant de formule suivante :



- 10 dans laquelle R_1 , R_2 et R_6 ont les mêmes significations que précédemment indiquées. Là encore, la réaction peut être effectuée en présence d'un solvant approprié, de préférence au reflux. Il est à noter que les radicaux R_1 et R_2 de l'aldéhyde peuvent avoir la signification indiquée dans la formule générale détaillée auparavant.
- 15 Il est aussi possible de mettre en œuvre un aldéhyde pour lequel lesdits radicaux représentent des atomes d'hydrogène et effectuer conformément à des méthodes classiques, la substitution de ces atomes d'hydrogène par des radicaux appropriés tels que décrits dans la formule générale une fois la deuxième étape terminée.
- 20 On pourra notamment se référer à des synthèses telles que décrites dans US 4256458.

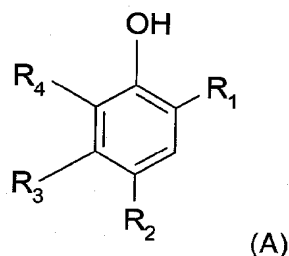
Le ou les colorants fluorescents présents dans la composition selon l'invention représentent avantageusement de 0,01 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 10 % en poids, et de préférence de 0,1 à 5% en poids, du poids total de la composition.

25

Comme cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un colorant auto-oxydable.

- 30 Plus particulièrement, les colorants auto-oxydables sont choisis parmi les colorants auto-oxydables benzéniques, indoliques ou indoliniques.

Parmi les colorants auto-oxydables benzéniques utilisables dans la composition conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (A) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

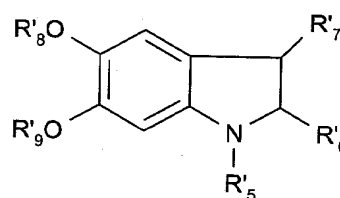
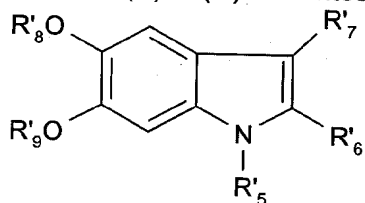


dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical amino,
 - 5 • R_2 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyle, amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino ou dialkyl(C_1-C_4)amino,
 - R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou amino,
 - R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical amino ;
- 10 étant entendu qu'au moins deux des radicaux R_1 à R_4 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydroxyle, amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino ou dialkyl(C_1-C_4)amino.

15 Parmi les colorants auto-oxydables benzéniques de formule ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 1,2,4-trihydroxybenzène, le 1-méthyl 2,4,5-trihydroxybenzène, le 2,4-diamino 6-méthyl phénol, le 2-amino 4-méthylamino phénol, le 2,5-diamino 4-méthyl phénol, le 2,6-diamino 4-diéthylamino phénol, le 2,6-diamino 1,4-dihydroxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les colorants auto-oxydables indoliques et indoliniques utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formules (B) et (C) suivantes :



dans lesquelles :

- R'_5 , R'_6 , R'_7 et R'_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou acyle en C_1-C_4 ,
- 25 - R'_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical carboxyle.

30 Parmi les colorants auto-oxydables de formule (B) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 5,6-dihydroxy indole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 2,3-diméthyl 5,6-

dihydroxy indole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5-acétoxy 6-hydroxy indole, le 5,6-diacétoxy indole, l'acide 5,6-dihydroxy indole 2-carboxylique, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les colorants auto-oxydables de formule (C) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la 5,6-dihydroxy indoline, la 1-méthyl 5,6-dihydroxy indoline, la 1-éthyl 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 La teneur en colorant auto-oxydable représente avantageusement 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,05 à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition.

Le milieu cosmétiquement acceptable est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques usuels.

- 15 Parmi les solvants convenables, on peut citer plus particulièrement, les alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhyllique, monoéthyllique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, ou encore les polyols comme le glycérol. On peut également utiliser comme solvant les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols, et les mélanges de tous ces composés.

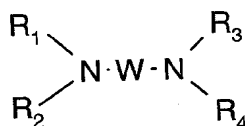
- 25 Les solvants usuels décrits ci-dessus, s'ils sont présents, représentent habituellement de 1 à 40 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 30 Le pH de la composition conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ.
Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants.

- 35 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

- 40 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi

que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (D) suivante :



- 5 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C1-C6 ; R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C6 ou hydroxyalkyle en C1-C6.

- 10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut, comprendre, en plus du ou des colorants fluorescents, un ou plusieurs colorants directs additionnels non fluorescents de nature non ionique, cationique ou anionique, qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés.

- 15 Conviennent notamment les colorants directs benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants :

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ-hydroxypropyl)amino benzène,
- le N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- 20 - le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène,
- la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine,
- 25 - le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.
- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthoxy) benzène,
- le 1-(β, γ-dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- 30 - le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)amino benzène,
- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

- 35 La composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre, en addition ou en remplacement de ces colorants benzéniques nitrés, un ou plusieurs colorants directs additionnels choisis parmi les colorants benzéniques nitrés jaunes, jaune-vert, bleus ou violets, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques,

naphtoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane.

5 Ces colorants directs additionnels peuvent notamment être des colorants basiques parmi lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99", ou des colorants directs acides parmi lesquels on peut plus particulièrement citer les colorants connus dans le COLOR INDEX, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7",
 10 "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore des colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

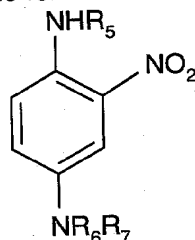
15 Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés jaunes et jaune-vert, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy benzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- 20 - le 1-(β -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- le 1,3-di(β -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- 25 - l'acide 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- 30 - le 1-(β -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, et
- 35 - le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

Parmi les colorants directs additionnels benzéniques nitrés bleus ou violets, on peut par exemple citer les composés choisis parmi :

- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- 40 - le 1-(γ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,

- le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-(β,γ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule suivante :



- 5 dans laquelle :
- R₆ représente un radical alkyle en C1-C4, un radical β -hydroxyéthyle ou β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle ;
 - R₅ et R₇, identiques ou différents, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle, ou β,γ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R₆, R₇ ou R₅ représentant un radical γ -hydroxypropyle et R₆ et R₇ ne pouvant désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R₆ est un radical γ -hydroxypropyle, telles que celles décrits dans FR 2692572.

- 15 Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 20 Il est à noter que selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins une base d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la coloration de ce type et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

- 25 Selon ce mode de réalisation, la composition peut aussi comprendre, en association avec une base d'oxydation précitée, au moins un coupleur de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre le(s) colorant(s) fluorescent(s) et la ou les bases d'oxydation.

- 30 Les coupleurs utilisables peuvent notamment être choisis parmi les composés classiquement utilisés dans ce domaine et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

- 5 Quant aux sels d'addition avec un agent alcalin, ils sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines et les composés de formule (D).

- 10 Si une ou plusieurs bases d'oxydation sont présentes dans la composition, leur teneur représente au moins de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Au cas où un coupleur serait mis en œuvre, la teneur totale en ce type de composé représente 0,0001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 15 La composition cosmétique conforme à l'invention peut également comprendre divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions cosmétiques, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques autres que ceux de l'invention ou leurs mélanges, des agents
- 20 épaississants minéraux, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des cations, des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents stabilisants, des agents opacifiants.

- 25 Parmi les agents épaississants, on préfère plus particulièrement utiliser les systèmes épaississants à base de polymères associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

- 30 Lorsqu'un ou plusieurs agents tensioactifs sont présents, de préférence de type non ionique, anionique ou encore amphotère, leur teneur représente de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

- 35 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 40 La composition selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée.

Une forme particulièrement préférée selon la présente invention, la composition se trouve sous la forme d'un shampoing colorant et éclaircissant comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable.

5

Bien que cela ne soit pas nécessaire, la composition peut toutefois comprendre au moins un agent oxydant.

L'agent oxydant peut être choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou à quatre électrons.

10

L'invention a également pour objet l'utilisation, pour colorer avec un effet éclaircissant des matières kératiniques humaines, d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et au moins un colorant auto-oxydable.

15

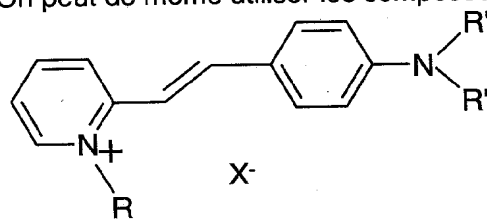
Dans le cadre de cette utilisation, le composé fluorescent peut être choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

20

A titre de composés plus particuliers, on peut citer les composés de formules F1, F2 et F3 déjà détaillées auparavant.

25

On peut de même utiliser les composés de structure (F4) suivante :



(F4)

30 formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate. A titre d'exemple de composé de ce type on peut citer le Photosensitizing Dye NK-557 commercialisé par la société UBICHEM, pour lequel R représente un radical éthyle, R' un radical méthyle et X- un iodure.

35

Tout ce qui a été décrit auparavant sur les natures et teneurs des divers additifs présents dans la composition reste valable et en sera pas repris dans cette partie.

- 5 Selon la présente invention, on entend par matières kératiniques humaines, la peau, les cheveux, les ongles, les cils, et les sourcils, et plus particulièrement la peau foncée et les cheveux pigmentés ou colorés artificiellement.

- 10 Au sens de l'invention, on entend par peau foncée, une peau dont la luminance L^* chiffrée dans le système C.I.E.L. $L^*a^*b^*$ est inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, sachant par ailleurs que $L^*=0$ équivaut au noir et $L^*=100$ au blanc. Les types de peau correspondant à cette luminance sont la peau africaine, la peau afro-américaine, la peau hispano-américaine, la peau indienne et la peau maghrébine.

- 15 Au sens de l'invention, on entend par cheveux pigmentés ou colorés artificiellement, des cheveux dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

- 20 L'éclaircissement des cheveux est évalué par la "hauteur de ton" qui caractérise le degré ou le niveau d'éclaircissement. La notion de "ton" repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles sont bien connues des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage "Sciences des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278.

Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

- 25 Un autre objet de la présente invention concerne donc un procédé de coloration avec effet éclaircissant de fibres kératiniques humaines consistant à mettre en œuvre les étapes suivantes :

- 30 a) on applique sur les fibres kératiniques, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, la composition selon l'invention,
b) on rince éventuellement lesdites fibres,
c) éventuellement, on lave au shampooing et on rince lesdites fibres,
d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.

- 35 La présente invention a en outre pour objet un procédé pour teinter avec un effet éclaircissant une peau foncée dans lequel on applique sur la peau, la composition qui vient d'être décrite, puis à sécher ou laisser sécher la peau.

- 40 Tout ce qui a été précédemment décrit concernant les divers éléments constitutifs de la composition reste valable et l'on pourra s'y reporter.

Notamment, les procédés selon l'invention sont appropriés pour traiter des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, pigmentées ou colorées artificiellement, ou encore de la peau foncée.

- 5 Plus particulièrement, les fibres qui peuvent être avantageusement traitées par le procédé selon l'invention, présentent une hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

De plus, une peau foncée susceptible d'être traitée conformément à l'invention, présente une luminance L^* , chiffrée dans le système C.I.E.L. $L^*a^*b^*$, inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40.

10

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé de coloration avec effet éclaircissant des fibres est mis en œuvre avec une composition ne comprenant pas de colorant d'oxydation ni de coupleur et en l'absence d'agent oxydant.

- 15 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé de coloration avec effet éclaircissant des fibres est mis en œuvre avec une composition ne comprenant pas de colorants d'oxydation ni de coupleur, mais en présence d'agent(s) oxydant(s).

- 20 Selon une première variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les fibres, et notamment les cheveux, au moins une composition telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

- 25 Selon une deuxième variante de ces procédés de teinture conformes à l'invention, on applique sur les fibres, et notamment les cheveux au moins une composition telle que définie précédemment sans rinçage final.

- 30 Selon une troisième variante de procédé de teinture conforme à l'invention, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'invention et, d'autre part, une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, et notamment les cheveux, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince les fibres, on les lave éventuellement au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

- 40 Le temps nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant sur les fibres, notamment les cheveux, est d'environ 5 à 60 minutes et plus particulièrement d'environ 5 à 40 minutes.

La température nécessaire au développement de la coloration et à l'obtention de l'effet éclaircissant est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40°C.

- 5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture avec effet éclaircissant des fibres kératiniques et notamment des cheveux, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'invention, et au moins un autre compartiment renfermant une composition comprenant au moins un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les fibres le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR 2 586 913.

Il est à noter que la composition selon l'invention, si elle est utilisée pour traiter des fibres kératiniques, telles que des cheveux châains par exemple, permet d'atteindre les résultats suivants :

- 15 Si l'on mesure la réflectance des cheveux lorsqu'on les irradie avec de la lumière visible dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 700 nanomètres, et que l'on compare les courbes de réflectance en fonction de la longueur d'onde, des cheveux traités avec la composition de l'invention et des cheveux non traités, on constate que la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités, dans une gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, est supérieure à celle correspondant aux cheveux non traités.

- 20 Cela signifie que, dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 nanomètres, il existe au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités est supérieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités. On entend par "supérieure", un écart d'au moins 0,05% de réflectance, et de préférence d'au moins 0,1%.

- 25 Il est précisé toutefois qu'il peut exister dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 nanomètres, une ou plusieurs plages où la courbe de réflectance correspondant aux fibres traitées est soit superposable, soit inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux fibres non traitées.

- 30 De préférence, la longueur d'onde où l'écart est maximal entre la courbe de réflectance des cheveux traités et celle des cheveux non traités, se situe dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

- 35 En outre, et de préférence, la composition selon l'invention est susceptible d'éclaircir les cheveux et la peau dans une nuance qui, chiffrée dans le système C.I.E.L $L^*a^*b^*$ présente une variable b^* supérieure ou égale à 6, avec un rapport $b^*/\text{valeur absolue de } a^*$, supérieur à 1,2 selon le test de sélection décrit ci-dessous.

Test de sélection

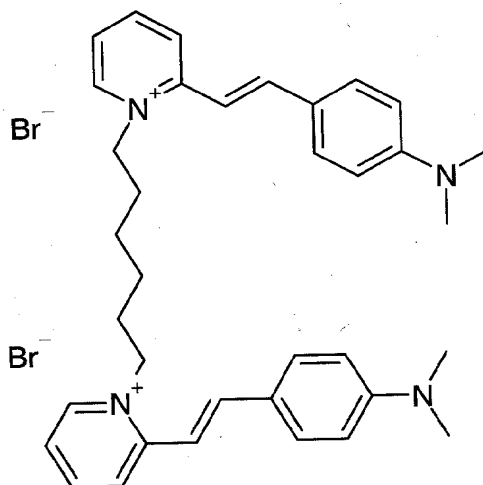
- La composition est appliquée sur des fibres kératiniques châtain, plus particulièrement des cheveux, à raison de 10 grammes de composition pour 1 gramme de fibres châtain. La composition est étalée de façon à recouvrir l'ensemble des fibres. On laisse la composition agir pendant 20 minutes à température ambiante (20 à 25°C). Les fibres
- 5 sont ensuite rincées à l'eau puis lavées avec un shampoing à base de lauryl'éther sulfate. Elles sont ensuite séchées. On mesure alors les caractéristiques spectrocolorimétriques des fibres pour en déterminer les coordonnées $L^*a^*b^*$. Dans le système C.I.E.L $L^*a^*b^*$, a^* et b^* indiquent deux axes de couleurs, a^* indique l'axe de couleur vert/rouge ($+a^*$ est rouge, $-a^*$ est vert) et b^* l'axe de couleur bleu/jaune
- 10 ($+b^*$ est jaune et $-b^*$ est bleu) ; des valeurs proches de zéro pour a^* et b^* correspondent à des nuances grises.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

15

EXEMPLES

Composé fluorescent



- 20 On fait réagir 93 g de 2-picoline avec 120g de 1,6 dibromohexane dans le diméthylformamide à 110°C pendant 5 heures.
On récupère le produit précipité, et on le filtre.
On solubilise 109 g du produit obtenu précédemment dans du méthanol et l'on ajoute 82,82 g de p-diméthylaminobenzaldéhyde en deux fois, en présence de pyrrolidine.
- 25 On laisse ensuite pendant 30 minutes.
On récupère le produit sous forme précipitée.

Analyse par spectroscopie de masse : 266.

Analyse élémentaire : C : 62,43 % ; H : 6,40 % ; Br : 23,07 % ; N : 8,09 %.

La formule est la suivante $C_{36}H_{44}N_4 \cdot 2Br$.

Compositions :

Composition	1	2
Composé fluorescent	0,6 %	0,6 %
1,2,4 trihydroxybenzène	0,15 %	-
5,6-dihydroxyindole	-	0,15 %
agent d'ajustement du pH	qsp pH 8,5	qsp pH 8,5
eau distillée	qsp 100g	qsp 100g

5 pourcentages exprimés en poids de matière active

Chaque composition est appliquée sur une mèche de cheveux châtons de hauteur de ton 4, avec un temps de pose de 20minutes, un rinçage final et un séchage au casque pendant 30 minutes.

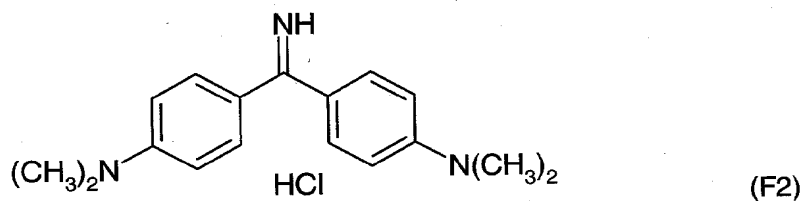
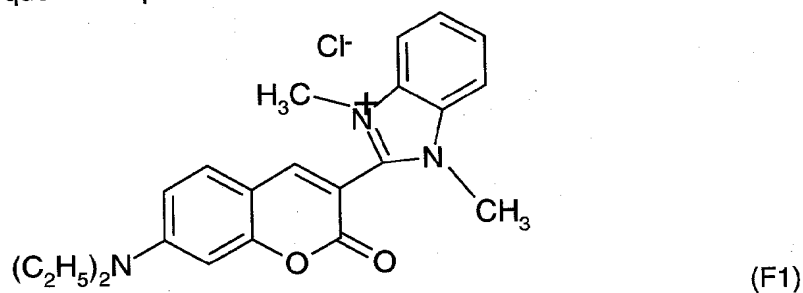
10

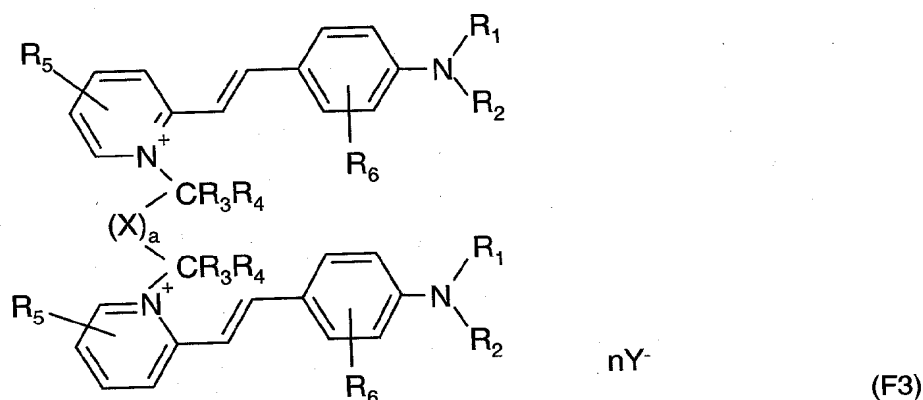
On obtient pour chaque composition, une mèche de cheveu éclaircie dans une nuance naturelle.

15

REVENDICATIONS

1. Composition, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu, et au moins un colorant auto-oxydable ; la composition ne comprenant pas, à titre d'agent fluorescent, du 2-[2-(4-dialkylamino)phényl éthényl]-1 alkyl pyridinium dans laquelle le radical alkyle du noyau pyridinium représente un radical méthyle, éthyle, celui du noyau benzénique représente un radical méthyle et dans laquelle le contre ion est un halogénure.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.
3. Composition l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé fluorescent est choisi parmi les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.
4. Composition l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé fluorescent est de formule suivante :





dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

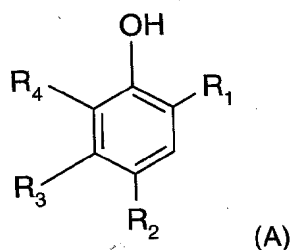
R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou

groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- 5 • un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10 • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- 15 • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- 20 • un radical dicarbonyle ;
• le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;
a étant égal à 0 ou 1 ;
Y⁻, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;
n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.
- 25

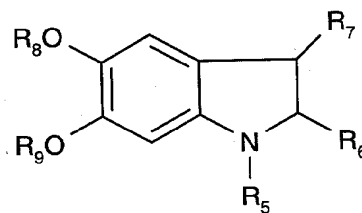
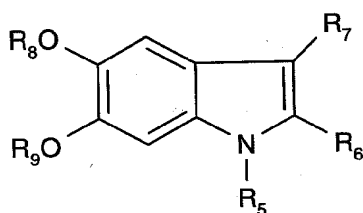
- 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les colorants fluorescents sont présents dans une concentration pondérale comprise entre 0,01 et 20% en poids, plus particulièrement comprise entre 0,05 à 10% en poids, de préférence comprise entre 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 30
- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant auto-oxydable est choisi parmi les composés benzéniques, indoliques ou indoliniques, ou leurs mélanges.
- 35
- 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé benzénique correspond à la formule (A) suivante :



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical amino,
 - 5 • R₂ représente un radical alkyle en C₁-C₄, hydroxyle, amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino,
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou amino,
 - R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical amino ;
 - 10 étant entendu qu'au moins deux des radicaux R₁ à R₄ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydroxyle, amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino ; et leurs sels d'addition avec un acide.
8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les composés benzéniques sont choisis parmi le 1,2,4-trihydroxybenzène, le 1-méthyl 2,4,5-trihydroxybenzène, le 2,4-diamino 6-méthyl phénol, le 2-amino 4-méthylamino phénol, le 2,5-diamino 4-méthyl phénol, le 2,6-diamino 4-diéthylamino phénol, le 2,6-diamino 1,4-dihydroxy benzène, seuls ou en mélanges, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les composés indoliques et indoliniques sont choisis parmi les composés de formules (B) et (C) suivantes, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide :



- 25 dans lesquelles R₅, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou acyle en C₁-C₄, R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical carboxyle.

- 30 10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les composés indoliques sont choisis parmi le 5,6-dihydroxy indole, le 2-méthyl 5,6-

dihydroxy indole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxy indole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxy indole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5-acétoxy 6-hydroxy indole, le 5,6-diacétoxy indole, l'acide 5,6-dihydroxy indole 2-carboxylique, seuls ou en mélanges, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

5

11. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que les composés indoliniques sont choisis parmi la 5,6-dihydroxy indoline, la 1-méthyl 5,6-dihydroxy indoline, la 1-éthyl 5,6-dihydroxy indoline, seules ou en mélanges, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

10

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en colorant(s) auto-oxydable(s) est comprise entre 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,05 à 10 % en poids par rapport à la même référence.

15

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif non ionique, anionique ou amphotère.

20

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en tensioactif représente 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un colorant direct additionnel non fluorescent de nature non ionique, cationique ou anionique.

30

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les colorants directs additionnels sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ainsi que les colorants dérivés du triarylméthane, ou leurs mélanges.

35

17. Composition selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisée en ce que le ou les colorants directs additionnels représentent de 0,0005 à 12 % en poids, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, du poids total de la composition.

40

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un shampoing éclaircissant et colorant.

19. Composition, caractérisée en ce qu'elle comprend la composition selon l'une des revendications 1 à 17, et au moins un agent oxydant.

- 5 20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons.
- 10 21. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant les fibres kératiniques humaines, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
- 15 a) on applique sur lesdites fibres une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pendant un temps suffisant pour développer la coloration et l'éclaircissement désirés,
- b) on rince éventuellement les fibres,
- c) éventuellement on lave au shampooing et on rince les fibres,
- 20 d) on sèche ou on laisse sécher les fibres.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition selon l'une des revendications 1 à 17, 19 et 20, et d'autre part, une composition renfermant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on les rince, on les lave éventuellement au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.
- 25 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisé par le fait que la composition est appliquée sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.
- 30 24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que les fibres kératiniques humaines sont pigmentées ou colorées artificiellement.
- 35 25. Procédé pour colorer avec un effet éclaircissant une peau foncée, caractérisé en ce que l'on applique sur la peau une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, puis on sèche ou on laisse sécher la peau.
- 40 26. Dispositif à plusieurs compartiments pour la teinture et l'éclaircissement des fibres kératiniques, comprenant au moins un compartiment renfermant une composition selon l'une des revendications 1 à 17, 19 et 20, et au moins un autre compartiment renfermant une composition renfermant au moins un agent oxydant.

27. Utilisation pour la coloration avec effet éclaircissant de matières kératiniques, d'une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, d'au moins un colorant fluorescent soluble dans ledit milieu et d'au moins un colorant auto-oxydable.

5

28. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant fluorescent conduit à un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

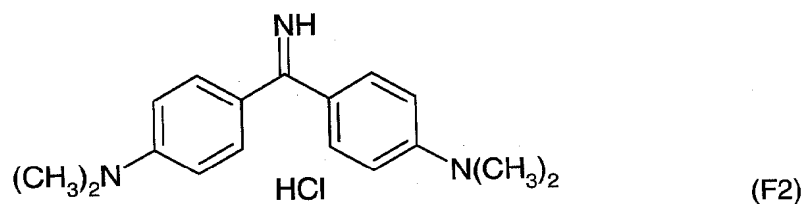
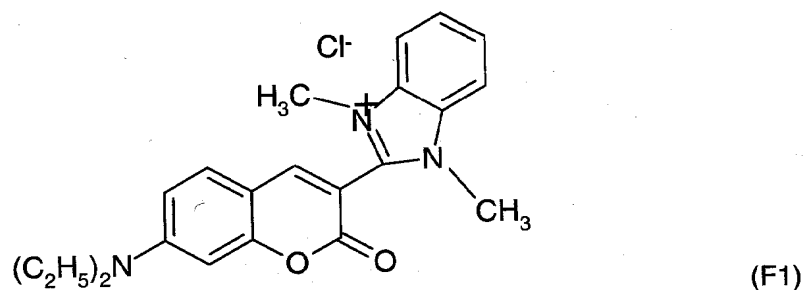
10

29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi parmi les composés fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type azoïque, azométhinique, ou méthinique, seuls ou en mélanges.

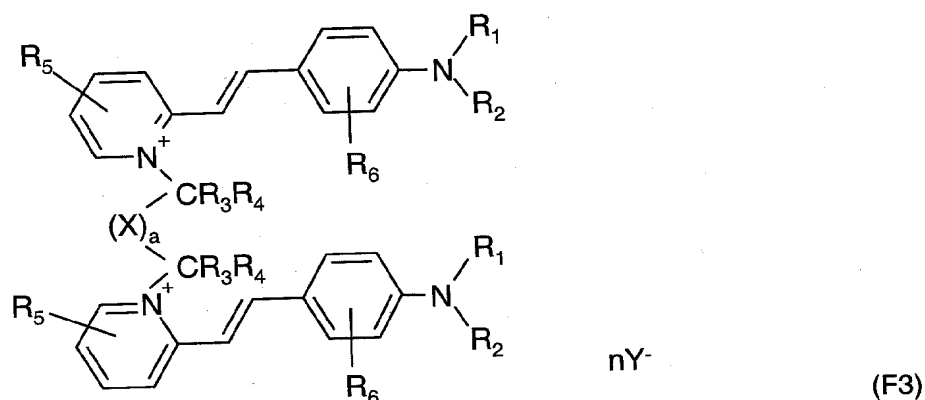
15

30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi dans le groupe formé par les colorants de structures suivantes :

20



25



dans laquelle :

R1, R2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 et R2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- R1 ou R2 peut éventuellement être engagé dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R3, R4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou

groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

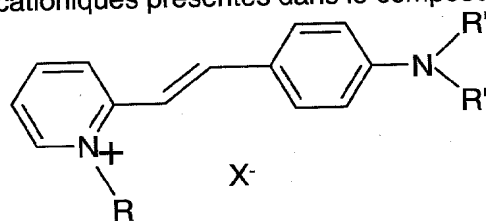
- 5 • un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;
- 10 • un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;
- 15 • un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome ;
- 20 • un radical dicarbonyle ;
- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y^- , identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent ;

25



(F4)

formule dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle; R' représente un radical méthyle, X- un anion du type chlorure, iodure, sulfate, méthosulfate, acétate, perchlorate..

30

31. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des fibres kératiniques pigmentées ou colorées artificiellement, en particulier des cheveux, ou de la peau foncée.

32. Utilisation selon la revendication 31, caractérisée par le fait que les cheveux présentent une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 635800
FR 0304023

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2002-100586 XP002262381 & JP 2001 294519 A (KAO CORP), 23 octobre 2001 (2001-10-23) * abrégé *</p>	1-3,5, 15-18, 21-24, 27-29, 31,32	A61K7/13 A61K7/021
A	<p>EP 0 370 470 A (ESTEE LAUDER INC) 30 mai 1990 (1990-05-30) * revendications 1,9 *</p>	1-3,5, 15-18, 21-25, 27-29, 31,32	
A	<p>CA 1 255 603 A (COSMEPRO INC LAB) 13 juin 1989 (1989-06-13) * revendications 1-16 *</p>	1-5,13, 14,18, 21-24, 27-32	
A	<p>FR 2 613 221 A (OREAL) 7 octobre 1988 (1988-10-07) * revendications 1,8,18 *</p>	1,6-14, 19-24, 26,27, 31,32	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
A	<p>WO 99 06016 A (HENKEL KGAA) 11 février 1999 (1999-02-11) * abrégé *</p>	1,6, 9-14, 19-24, 26,27, 31,32	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 novembre 2003		Saunders, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0304023 FA 635800**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21-11-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001294519 A	23-10-2001	AUCUN	
EP 0370470 A	30-05-1990	CA 2003346 A1 DE 68910477 D1 DE 68910477 T2 EP 0370470 A2 JP 2200612 A US 5143723 A US 5324506 A	23-05-1990 09-12-1993 07-04-1994 30-05-1990 08-08-1990 01-09-1992 28-06-1994
CA 1255603 A	13-06-1989	CA 1255603 A1	13-06-1989
FR 2613221 A	07-10-1988	LU 86833 A1 AU 609793 B2 AU 1415688 A BE 1001200 A3 BR 8801424 A CA 1304202 C CH 675206 A5 CN 88101714 A ,B DE 3811094 A1 ES 2010529 A6 FR 2613221 A1 GB 2204330 A ,B GR 88100217 A IT 1219169 B JP 1771567 C JP 4060580 B JP 63284114 A NL 8800813 A PT 87123 A ,B US 4888027 A ZA 8802283 A	13-12-1988 09-05-1991 06-10-1988 16-08-1989 01-11-1988 30-06-1992 14-09-1990 19-10-1988 13-10-1988 16-11-1989 07-10-1988 09-11-1988 31-01-1989 03-05-1990 30-06-1993 28-09-1992 21-11-1988 01-11-1988 01-04-1988 19-12-1989 27-12-1989
WO 9906016 A	11-02-1999	DE 19732975 A1 AU 734004 B2 AU 9067798 A BR 9810854 A CN 1265578 T EA 2660 B1 EE 200000061 A WO 9906016 A1 EP 1001734 A1 HR 200000044 A1 HU 0004794 A2 JP 2001511436 T	04-02-1999 31-05-2001 22-02-1999 25-07-2000 06-09-2000 29-08-2002 16-10-2000 11-02-1999 24-05-2000 28-02-2001 28-05-2001 14-08-2001

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9906016	A	NZ 503087 A	26-01-2001
		PL 338382 A1	23-10-2000
		SK 1112000 A3	11-07-2000
		TR 200000271 T2	21-09-2000
		US 6090161 A	18-07-2000
